

# SPECTROSCOPIE DE MASSE

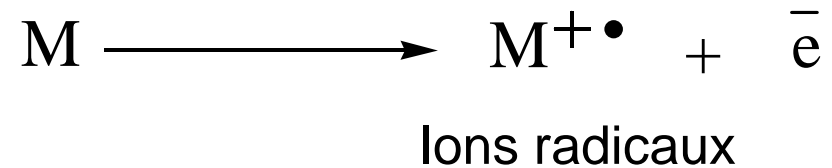
# I- Généralités

## 1- But :

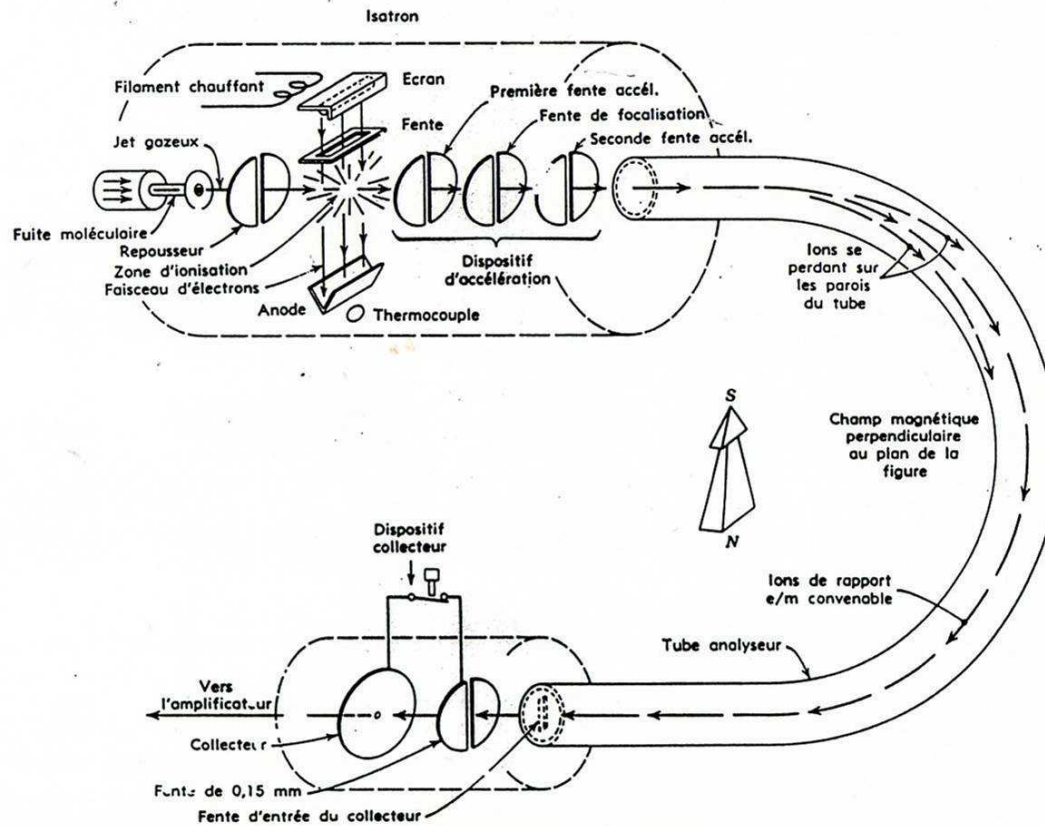
- ✓ établir les masse moléculaires
- ✓ établir la structure des substances

## 2- Principe

- ❖ Echantillon gazeux ionisé avec énergie suffisante



- ❖ Accélération des ions dans une chambre d'ionisation et d'accélération
- ❖ Analyseur d'ion : sépare les ions en fonction de  $m/e$  à l'aide d'un champ magnétique B
- ❖ Détecteur



La spectroscopie de masse est capable de trier les éléments en fonction du rapport charge électrique par la masse de l'élément (rapport  $e/m$ ). Il suffit de combiner l'action d'un champ électrique et d'un champ magnétique. On introduit des ions positifs entre deux plaques à différent potentiel: il s'ensuit une accélération des ions. Leur énergie cinétique est alors:  $E_c = e.V$  (avec  $e$  la charge de l'ion et  $V$  la différence de potentiel entre les deux plaques).

### 3) Partie constituantes

- ✓ une source d'ions
- ✓ un analyseur qui sépare les ions selon le rapport  $m/e$ . La spectroscopie de masse est capable de trier les éléments en fonction du rapport masse de l'élément par la charge électrique.
- ✓ un détecteur qui donne l'intensité du faisceau ionique correspondant à chaque espèce.
- ✓ un système électronique.
- ✓ un système de pompage.

## II- Ionisation - Fragmentation

Ionisation dans la chambre d'ionisation

Plusieurs méthodes d'ionisation en fonction de

- l'état physique et de volatilité
- stabilité thermique du produit

impact électronique

thermoionisation

désorption de champ

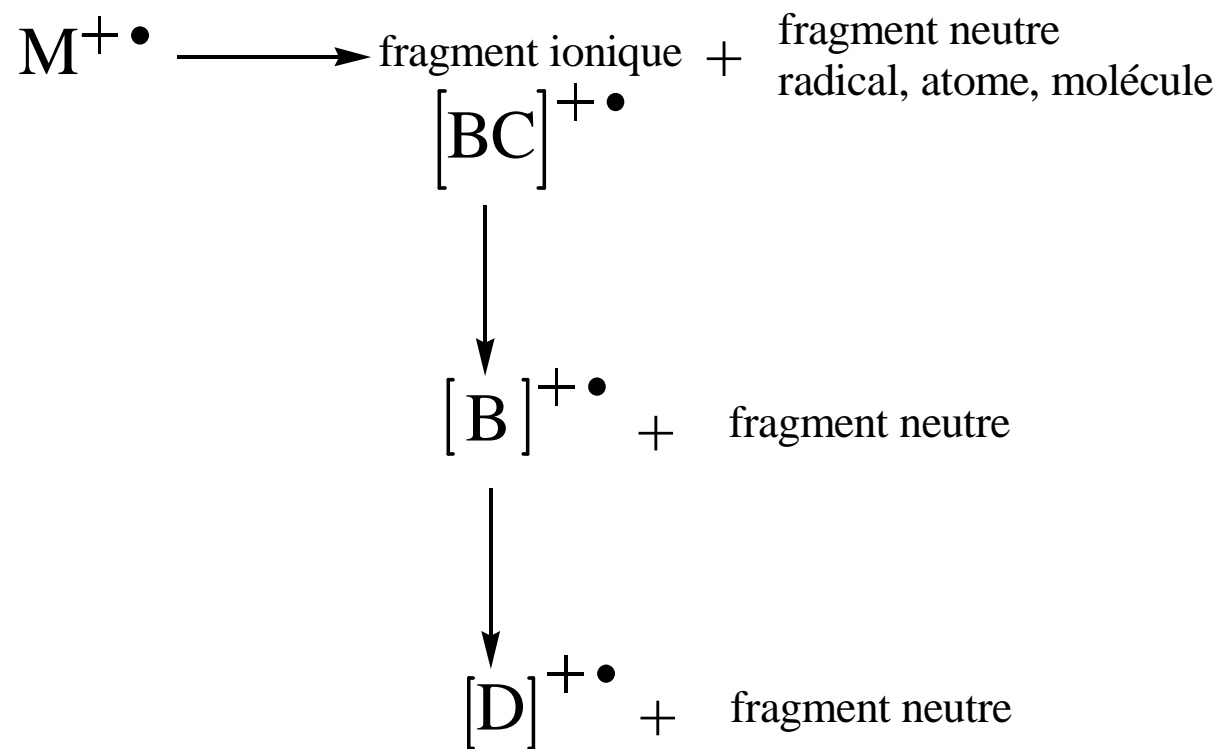
désorption laser

Bombardement atomique

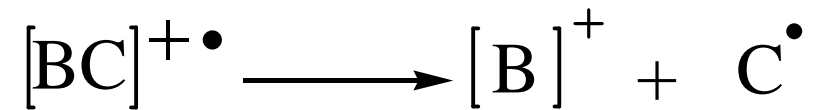
bombardement ionique

} Composés organiques de PM élevé

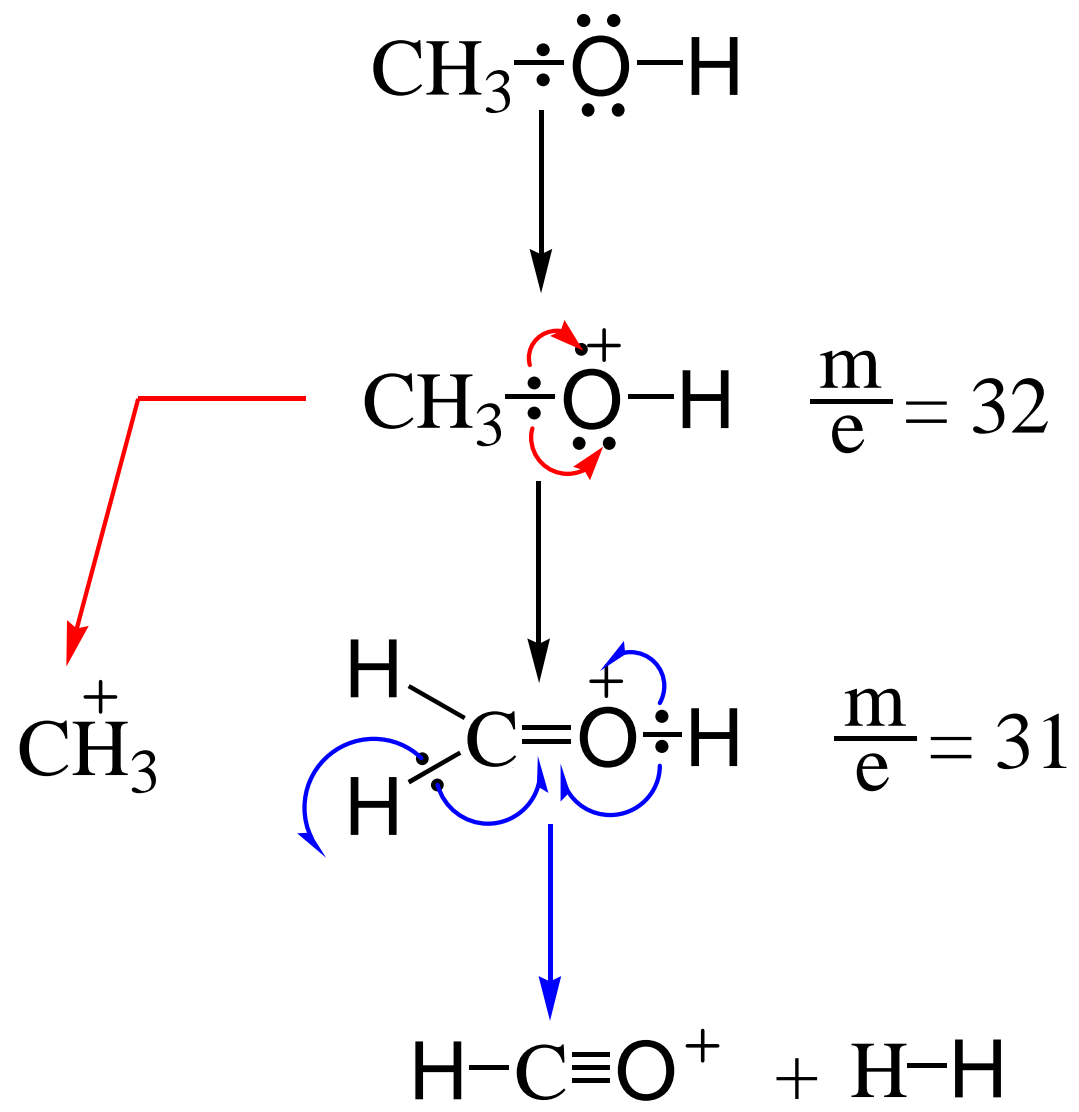
## Fragmentation



Au cours d'une fragmentation la charge se localise sur le fragment possédant le potentiel d'ionisation le plus faible





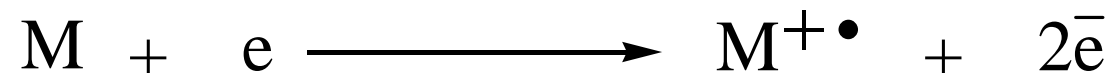


### III- Méthodes d'ionisation

#### 1- Ionisation par impact électronique

Méthode la plus ancienne et la plus utilisée

Le composé est volatilisé dans la chambre d'ionisation et les particules gazeuses sont soumises au bombardement électronique et transformés en ions positifs



## 2) Les autres méthodes d'ionisation

### a) Ionisation par photon

- ✓ photons générés par des lampes puissantes ou des lasers
- ✓ exemple de lasers : lasers à CO<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>
- ✓ Ions formés : fonction de la longueur d'onde, puissance du lasers et de la présence au non de matrices : M<sup>+</sup> ; (M + H)<sup>+</sup> ; (M + Na)<sup>+</sup>...

## b) Source FAB

- ✓ méthode utilisée pour des échantillons solides
- ✓ l'échantillon est bombardé par des particules neutres Ar, Xe, Cs...
- ✓ ions formés :
  - $(M + H)^+$  : quasimoléculaire
  - ions positif et négatifs
  - Peu de fragmentation

### c) Ionisation chimique

✓ On introduit dans la source un gaz qui réagit avec le composé

✓ gaz :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , isobutane

|                            |                                       |               |
|----------------------------|---------------------------------------|---------------|
| ✓ ions : $(M + H)^+ = M+1$ | $(M + \text{NH}_4)^+ = M+18$          | $\text{NH}_3$ |
| $(M + H)^+ = M+1$          | $(M + \text{C}_2\text{H}_5)^+ = M+29$ | $\text{CH}_4$ |
| $(M + H)^+ = M+1$          | $(M + \text{C}_3\text{H}_7)^+ = M+43$ | } Isobutane   |
|                            | $(M + \text{C}_4\text{H}_9)^+ = M+57$ |               |

## IV- Analyseur de masse

### 1- analyseur à secteur magnétique

ions subit l'action de

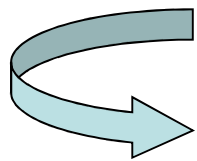
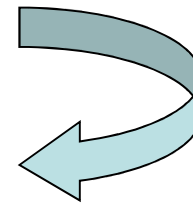
- la force magnétique  $F = e.v.B$
- force centrifuge  $mv^2/r$

d'autre part l'ion est accéléré à l'intérieur de la source selon la vitesse  $v$  et acquiert une énergie

$$E = e V = \frac{1}{2} m v^2$$

$$v = (2eV/m)^{1/2}$$

$$m/e = B^2 r^2 / 2V$$



Si  $r$  et  $V$  constantes,  $B$  est uniquement fonction de  $m$

En faisant varier  $B$ , on peut faire passer successivement au collecteur les ions de masse différentes

**2- analyseur à temps de vol**

**3- analyseur à résonance cyclotronique**

**4- analyseur quadripolaire**

## V- Exploitation des données

### 1) Type d'ions

- monochargés  $XY^+$
- polychargé  $XY^{n+}$
- ions monoatomique  $M^+$
- ions polyatomiques  $XY^+$
- ions moléculaire  $XY^+$ ,  $(M^+)$  formés à partir de  $XY$
- ions fragments  $X^+ / Y^+$
- ions réarrangements  $XRY^+$  à partir de  $XYR$
- ions métastables : ions formés après la source d'ions
- ionssecondaires : formés suite aux réactions entre différents et molécules



## 2) Types de pics

Pic moléculaire  $M^+$

Attention, il n'est pas toujours présent

Pics de fragmentation

important pour établir la structure

pics de réarrangement

générés par les ions dont au moins un atome a subi un déplacement

pics des ions métastables

pic de base : pic qui sert à normaliser le spectrogramme, en général c'est le pic le plus important, on lui attribue l'abondance 100%

pic isotopiques : présence des isotopes des éléments

permet de déterminer la formule brute

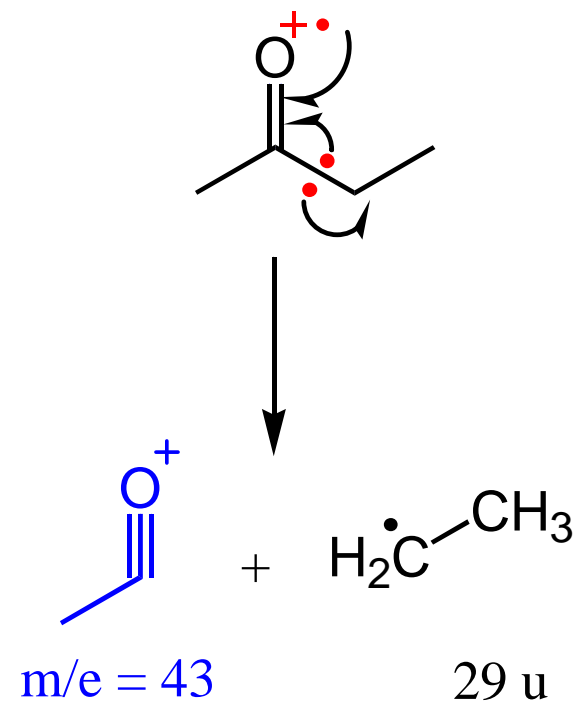
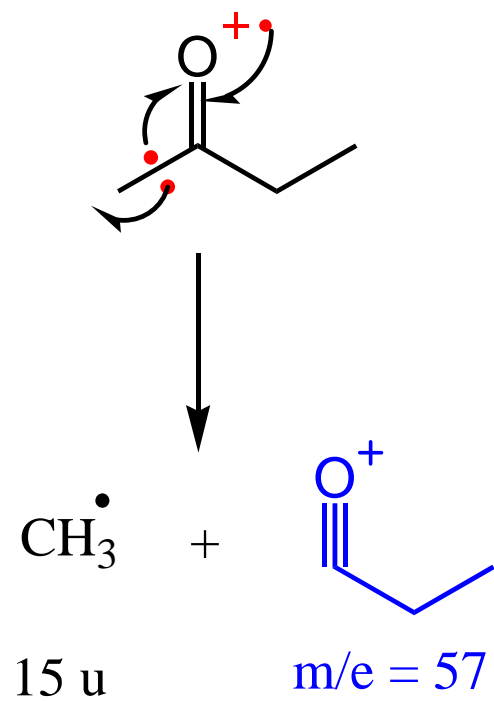
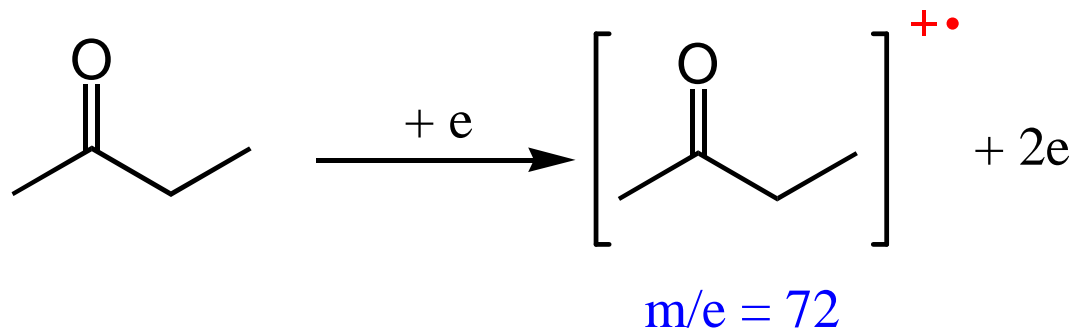
❑ Multiples : ils sont formés par les ions ayant les mêmes masses nominales

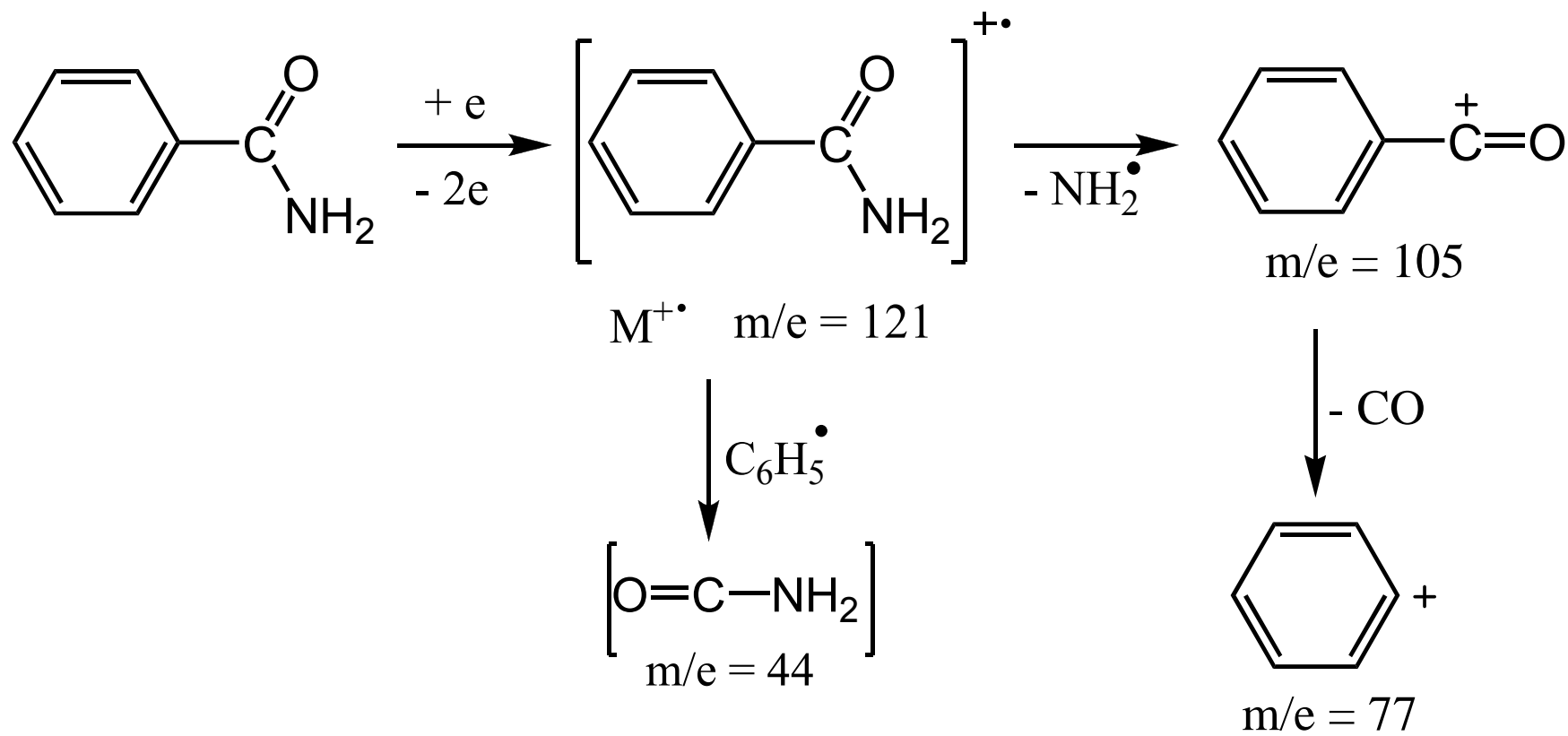
Ex. :

|   | P+1/P | P+2/P |
|---|-------|-------|
| $^{12}\text{C}^{16}\text{O} : 27,9949$    | 1,12  | 0,2   |
| $^{14}\text{N}_2 : 28,0064$               | 0,76  |       |
| $^{12}\text{C}_2^{1}\text{H}_4 : 28,0312$ | 2,23  | 0,01  |

Si manque de « haut résolution », solution avec l'aide de (P+1)/P et (P+2/P)

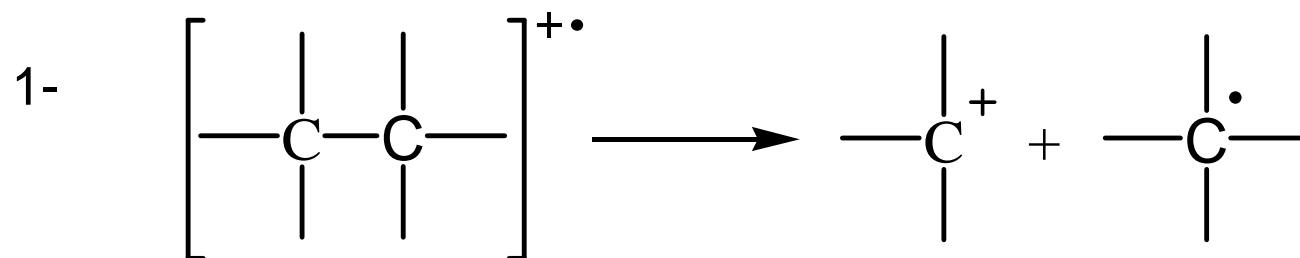
# Exemples de fragmentations





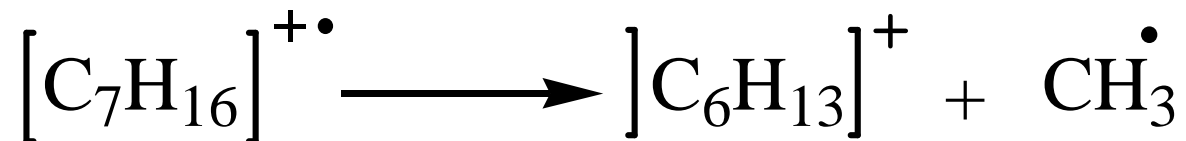
## Différents types de fragmentations

I- coupure simple



Ion nb impair d'ē  $\longrightarrow$  ion nb pair d'ē + radical neutre

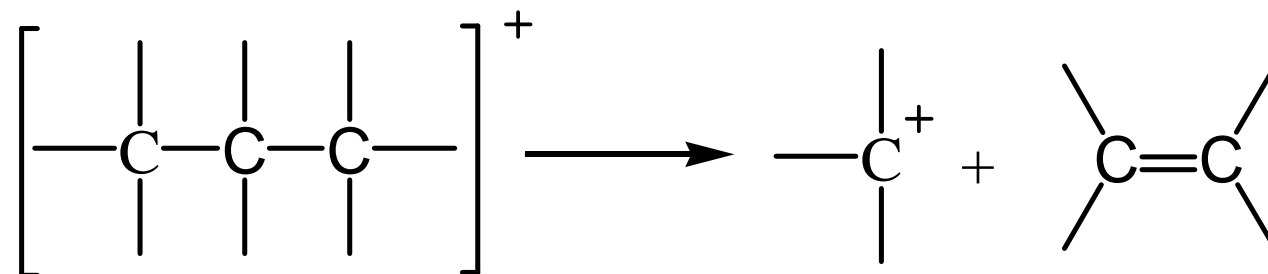
Ex:



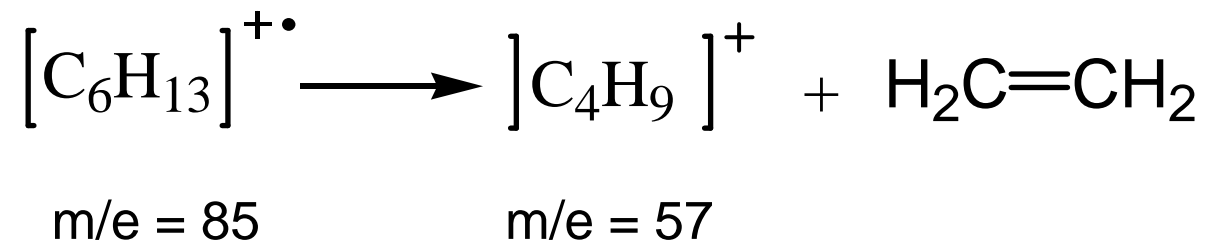
$m/e = 100$

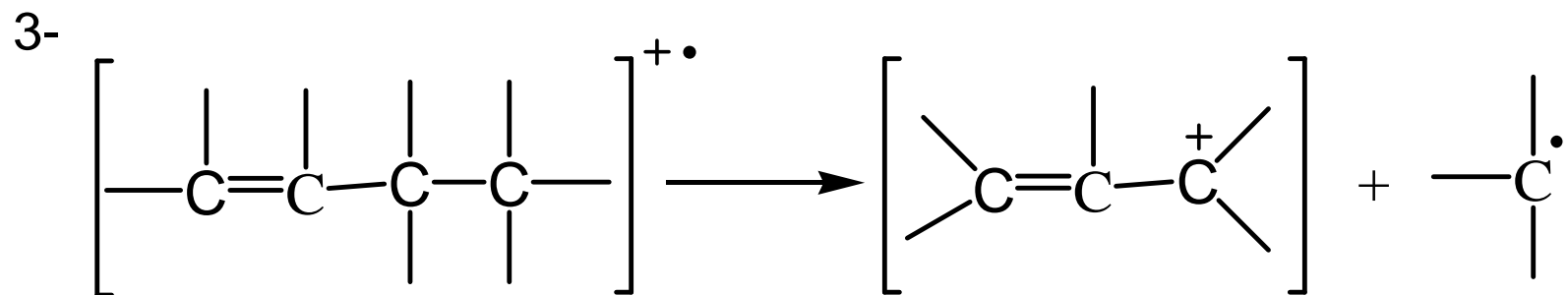
$m/e = 85$

2-



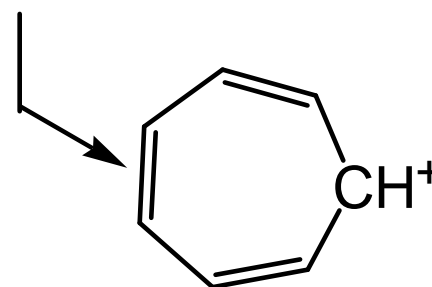
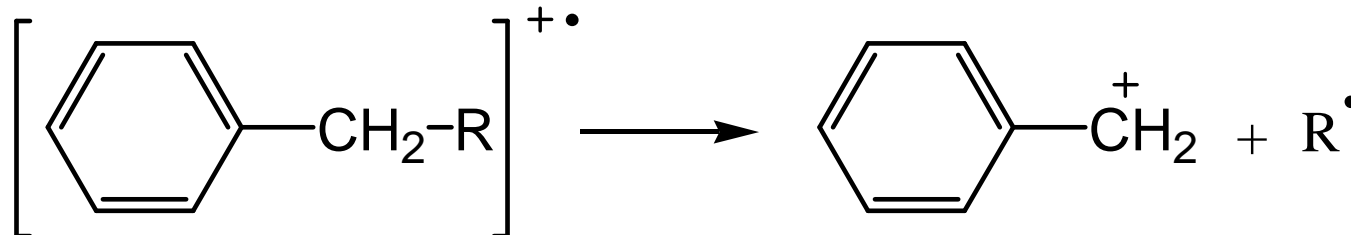
Ion nb pair d'e  $\implies$  ion nb pair d'e + molécule neutre





Coupure allylique  $\longrightarrow$  cation nb pair d'e + radical neutre

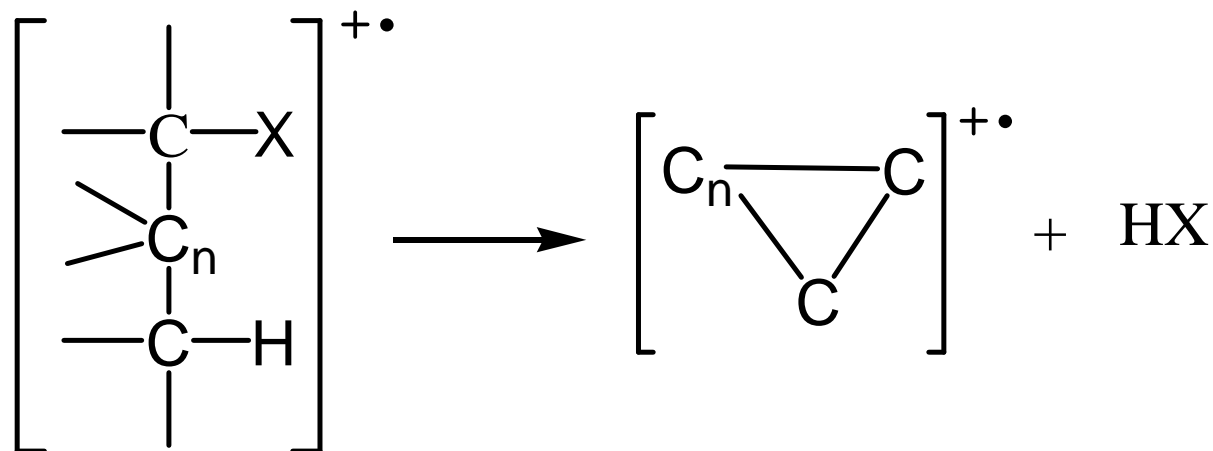
4- coupure en  $\beta$  d'un hétérocycle aromatique



tropylium  $m/e = 91$

## II- Réarrangements

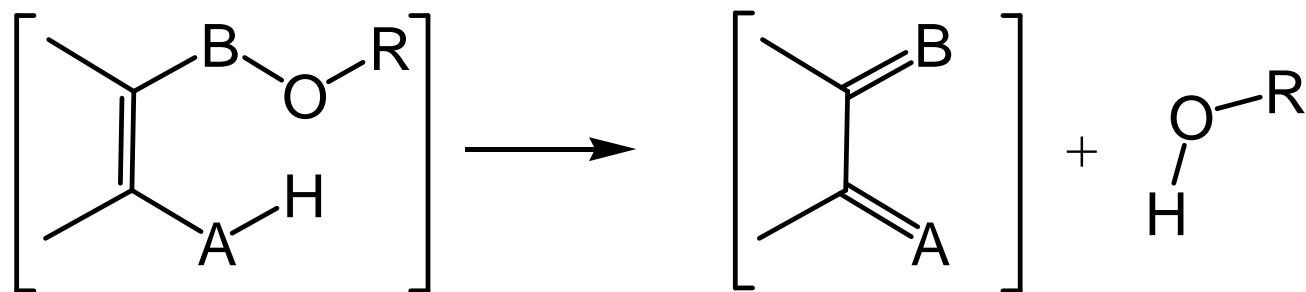
1-



Exemple : élimination d'eau, hydracides...

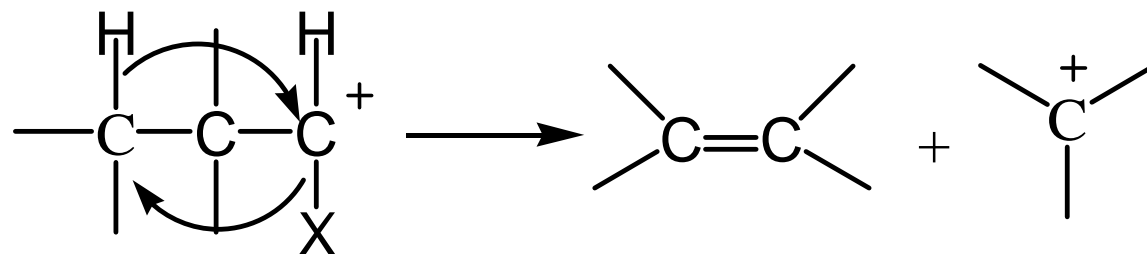


2-migration d'hydrogène par effet « ortho »



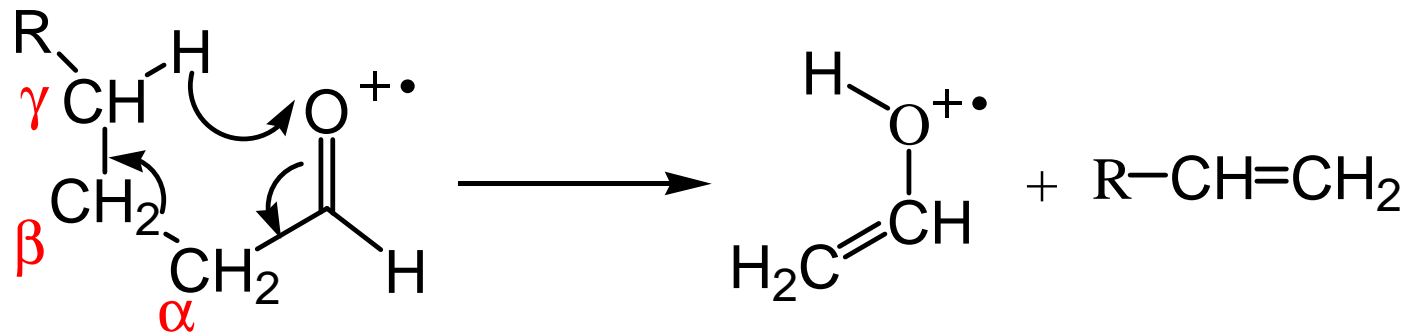
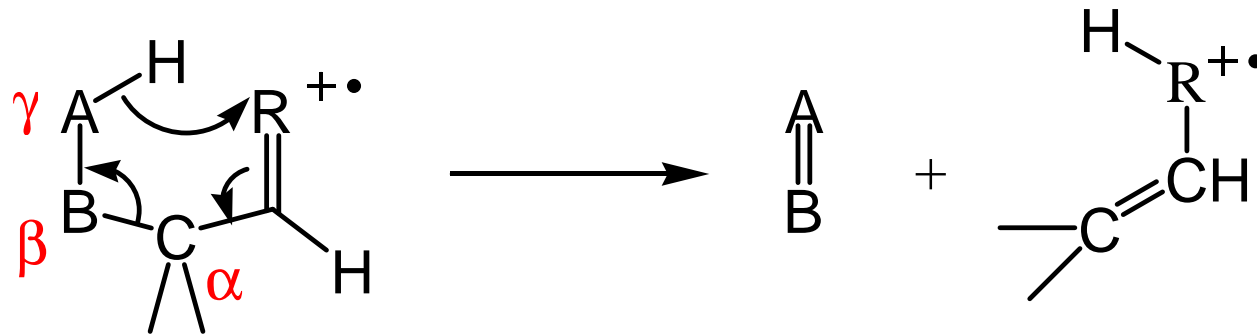
Noyau aromatique ou double liaison *cis*

Migration d'hétéroatome



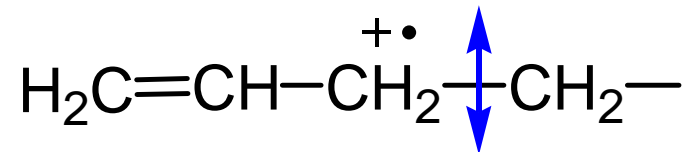
### 3- Mac Lafferty

Ion avec liaison multiple et H en  $\gamma$  de cette liaison.



## Lois de fragmentation

- 1- la hauteur de pic moléculaire M est maximale pour les chaînes linéaires et diminue avec les ramifications.
- 2- dans une série la hauteur de M diminue quand M augmente.
- 3- les ruptures se font préférentiellement au niveau des atomes les plus substitués.
- 4- les doubles liaisons, cycles et hétéroatome stabilisent l'ion M<sup>+</sup>.
- 5- les doubles liaisons favorisent les ruptures allyliques



- 6- les cycles ont tendance à perdre leurs substituant

7- dans les structures de type benzyle Ar-CH<sub>2</sub>-R la rupture se fait en α,β donnant l'ion Ar-CH<sub>2</sub><sup>+</sup> stabilisé.

8- les ruptures se font facilement en α d'un hétéroatome laissant la charge du côté de l'hétéroatome formant ainsi un ion « onium » stabilisé

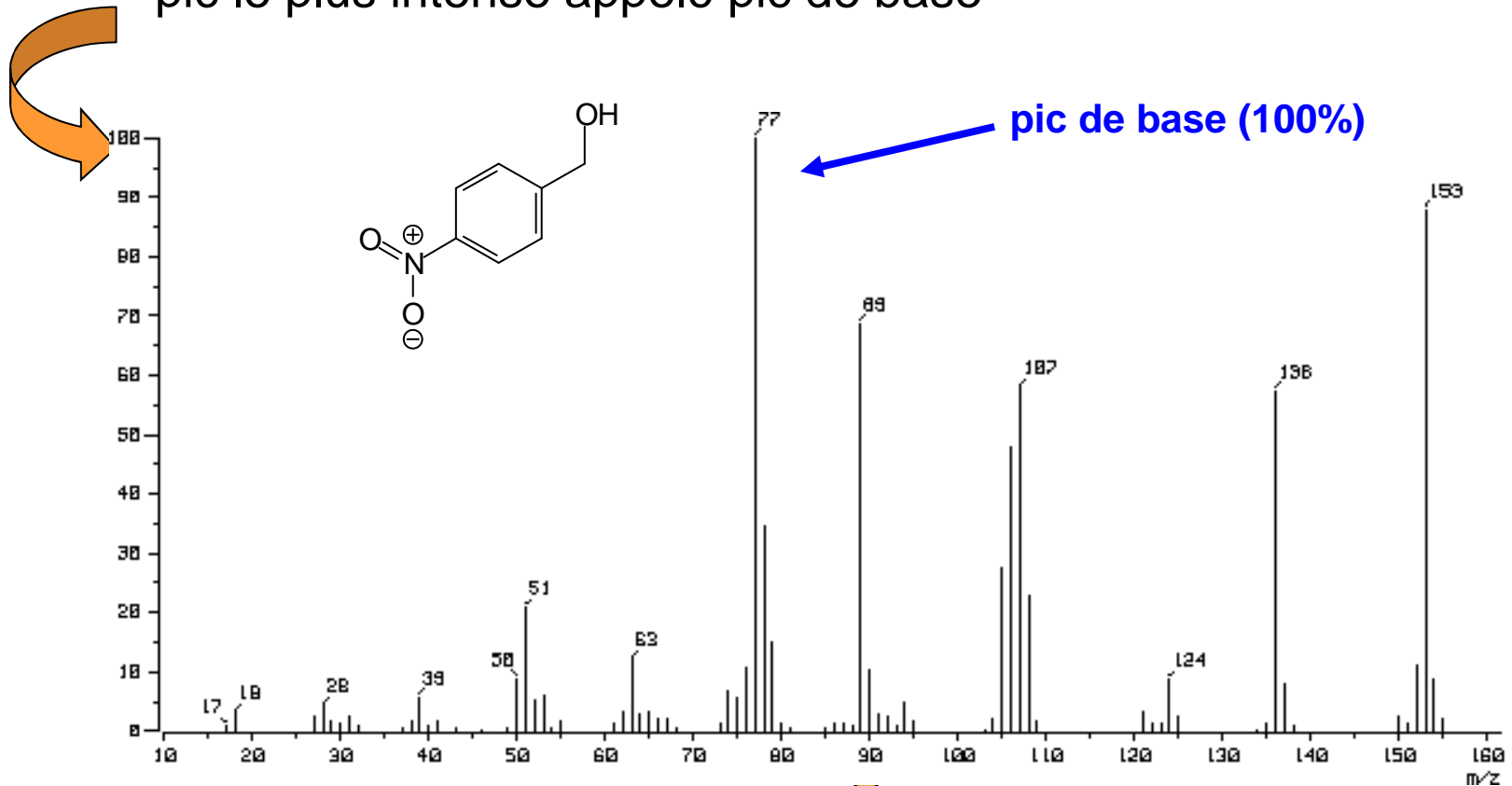


9- les ruptures conduisant à la formation de molécules neutres telles que CO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HCN, sont favorisées.

10- règle de parité des pic: Pour les molécules contenant O ou 2n atomes d'azote : radicaux sont impairs; molécules ionisées sont paires

# Spectre de masse obtenu en EI de l'alcool p-nitrobenzylique

Axe des ordonnées : Abondance relative (AR %) par rapport au pic le plus intense appelé pic de base



Axe des abscisses :

Rapport "masse sur charge" : m/z

## **1<sup>ère</sup> approche pour l'interprétation d'un spectre**

- 1./ Identification des pics parasites dus au mode d'échantillonnage et au mode d'ionisation
  
- 2./ Identification du pic moléculaire ou pic apparenté
  
- 3./ Analyse des fragments
  - 3.1./ analyse du pic le plus intense
  - 3.2./ nombre de pics de fragmentation
  - 3.3./ distribution des pics
  
- 4./ Analyse des satellites isotopiques

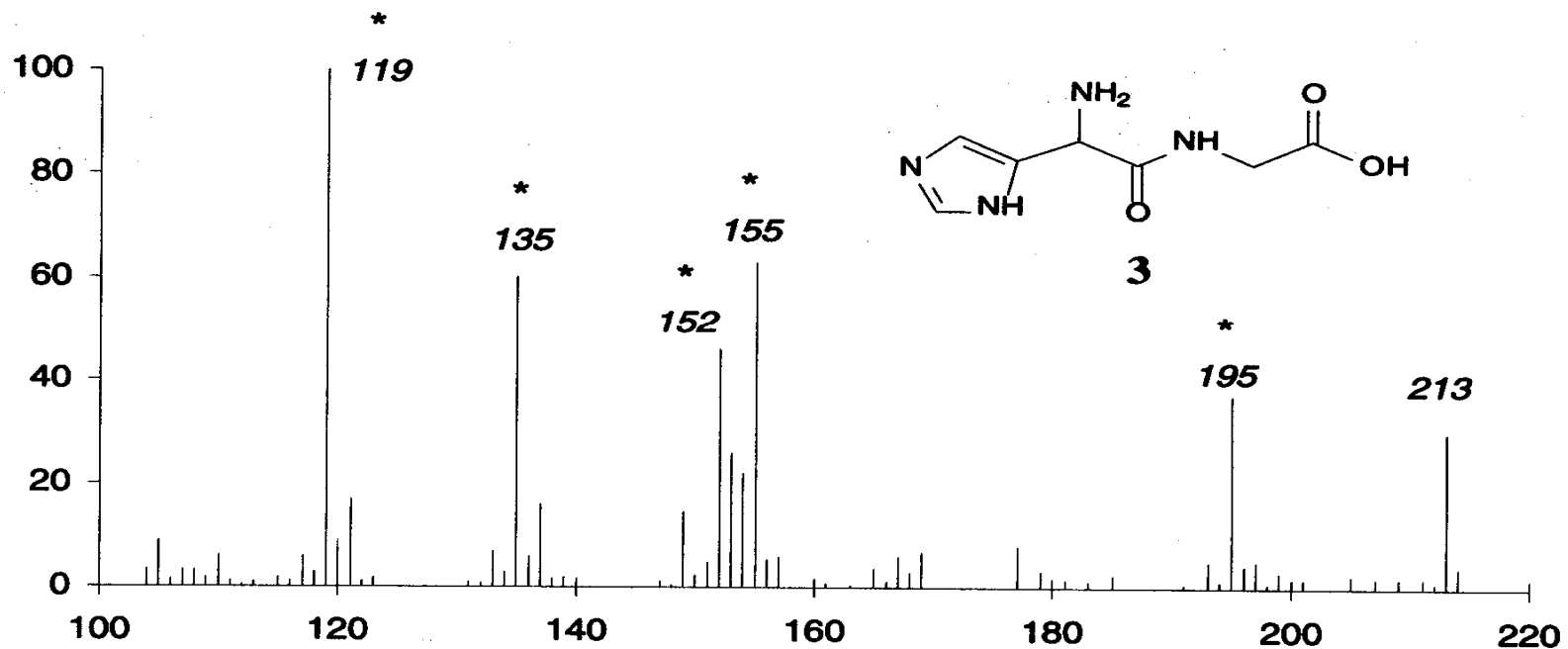
## 1./ Identification des pics parasites dus au mode d'échantillonnage et au mode d'introduction de la substance dans la chambre d'ionisation

- En “ionisation chimique” : pics du gaz ionisant
- En FAB et MALDI, pics de la matrice
- Si couplage GC-MS : dérivés silylés provenant du vieillissement (bleeding) de la phase stationnaire
- Si couplage LC-MS : pics des impuretés du solvant
- .....

# 1./ Identification des pics parasites dus au mode d'échantillonnage et au mode d'ionisation

**Exemple** : le spectre en FAB d'un dipeptide (masse = 212) ,  
matrice = "magic bullet"

\* = pic de la matrice





## 2./ Identification du pic moléculaire ou pic apparenté

– En impact électronique (EI), le pic moléculaire est un radical-cation provenant de l'arrachement d'un électron à la molécule neutre :



La notation  $M^+ \bullet$  signifie qu'il s'agit de la molécule entière (après perte d'un électron), qu'elle est chargée positivement (+), et qu'elle comporte un électron non apparié ( $\bullet$ )

**! Il est parfois invisible dans le spectre**

- En “ionisation chimique” (CI), apparition d’ions pseudo-moléculaires suite

à l’ajout d’un proton sur M :  $(M+H)^+$  (masse : M+1) (en mode positif)

ou à la perte d’un proton :  $(M-H)^-$  (masse : M-1) (en mode négatif)

- En “Electrospray” (ESI), apparition d’ions moléculaires multichargés :  $(M+zH)^{z+}$  avec  $z > 1$ .

Ils apparaissent à des valeurs de m/z plus faibles que M  
Déconvolution

**!! Le pic à rechercher diffère selon la technique d’ionisation**

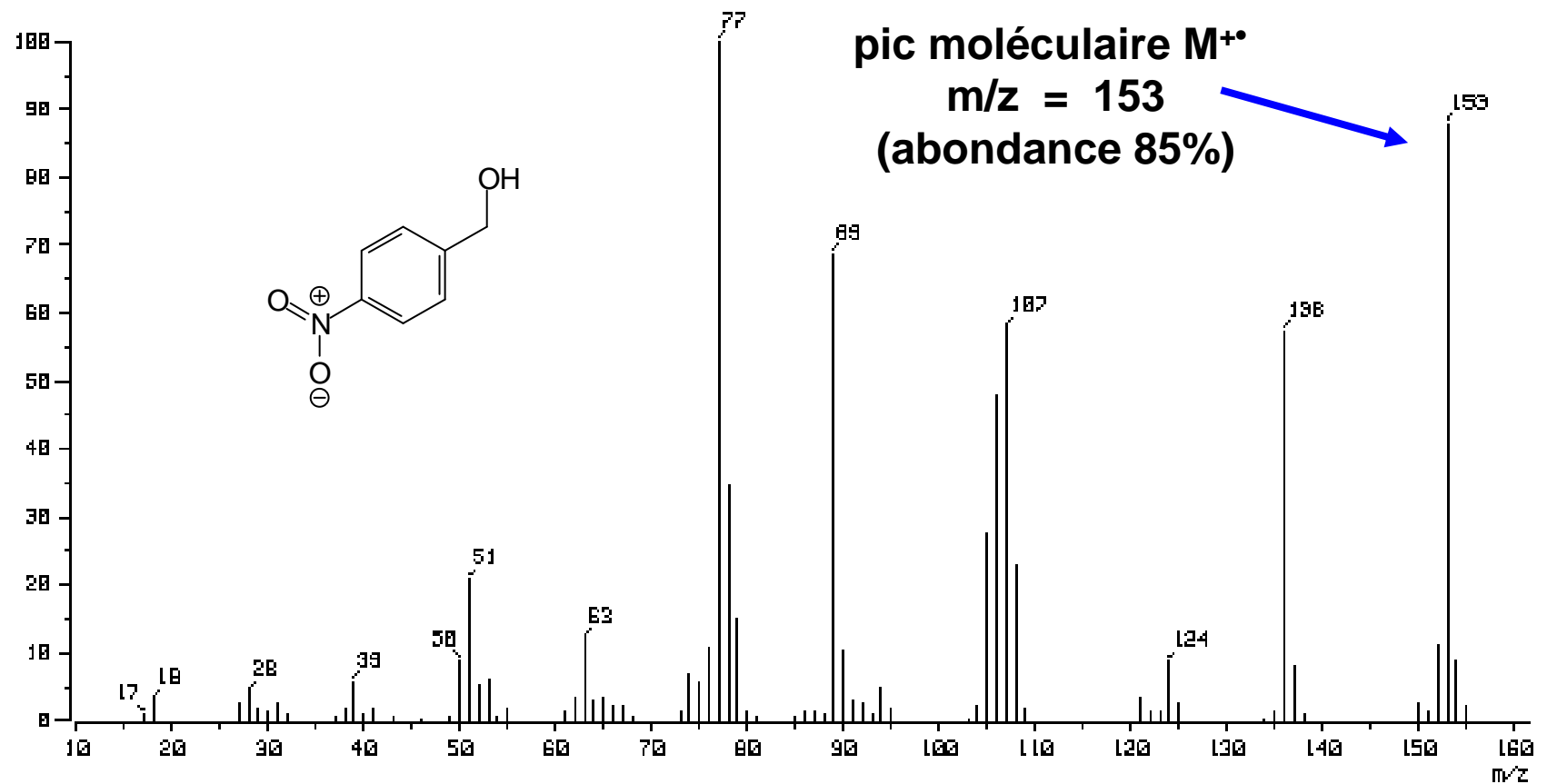
## 2./ Identification du pic moléculaire ou pic apparenté

Le pic moléculaire ou pic apparenté est généralement **le plus lourd** ou, si présence de satellites isotopiques, presque le plus lourd.

Avec des techniques d'ionisation tels que FAB, MALDI, APCI, ...peuvent apparaître de pics correspondant à des dimères (2M) ou trimère (3M) voire des adduits de M avec des ions présents (Ex : M+Na, ....)

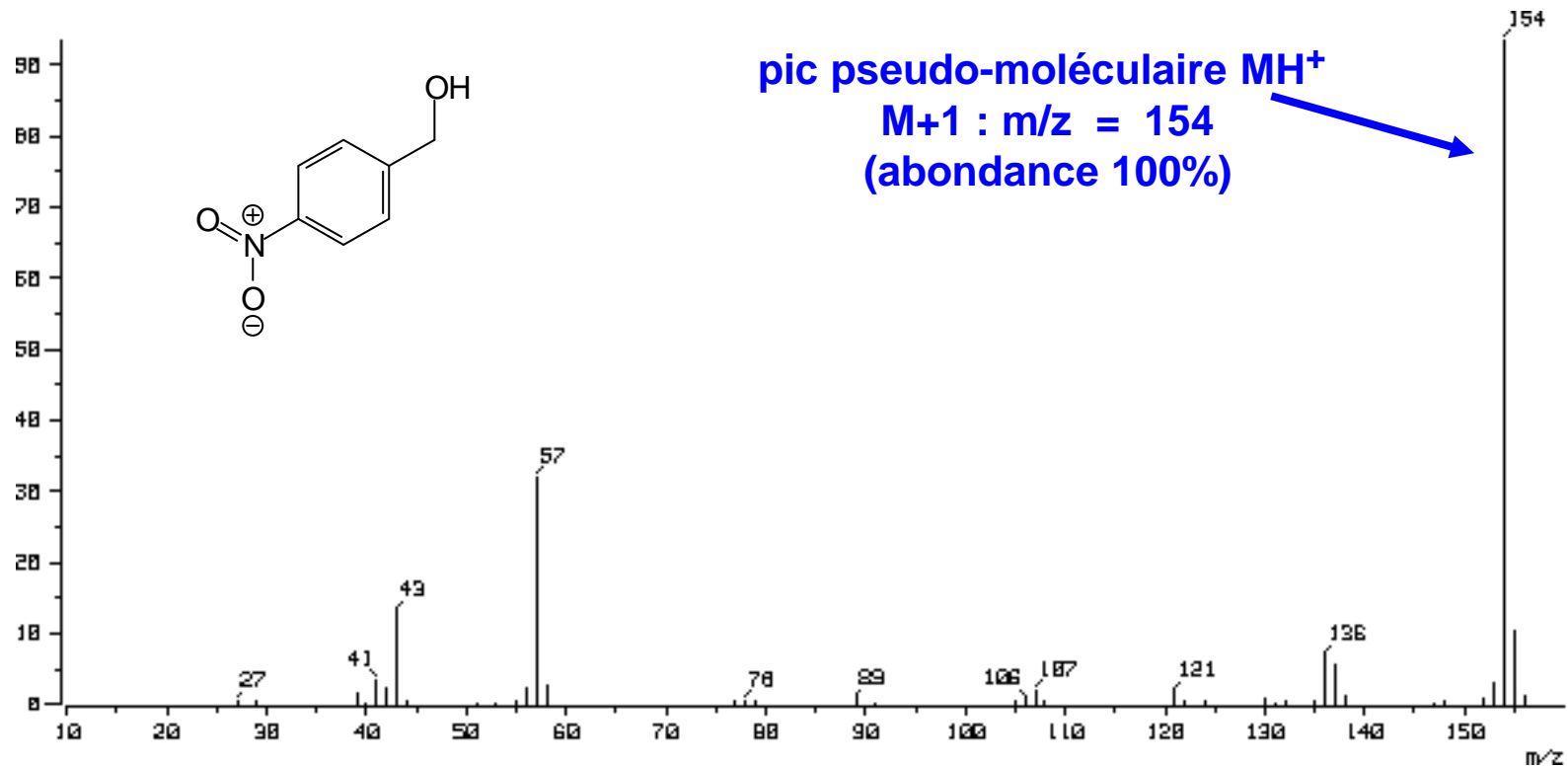
# Identification du pic moléculaire $M^{+\bullet}$ sur un spectre obtenu en impact électronique

Spectre de masse obtenu en EI de l'alcool p-nitrobenzylique (MM = 153)



# Identification du pic moléculaire $MH^+$ sur un spectre obtenu en ionisation chimique

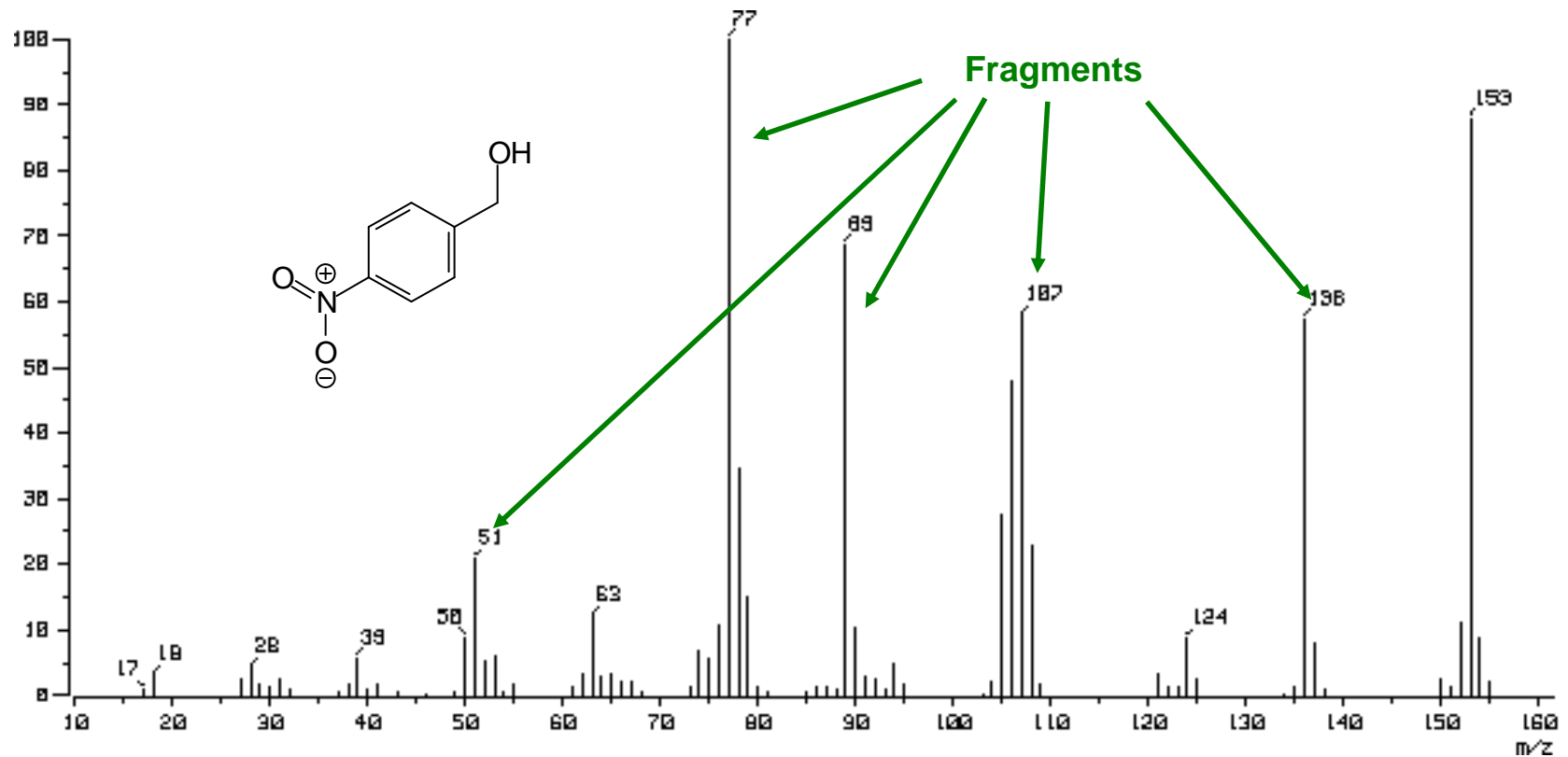
Spectre de masse obtenu en CI de l'alcool p-nitrobenzylique (MM = 153)



### 3./ Analyse des fragments

La fragmentation génèrent des pics de masse inférieure à M

Le type de fragments, leur abondance, leur nombre, leur distribution est caractéristique de la molécule



### 3./ Analyse des fragments

#### 3.1./ Analyse du pic le plus intense

Le pic de base sur lequel est normalisée l'intensité de tous les autres pics correspond à la formation du fragment le plus probable donc le plus facile à former lors de l'ionisation de la molécule

#### 3.2./ Nombre de pics de fragmentation

Si le spectre présente un faible nombre de pics :

\* Soit, la molécule présente des faiblesses dans sa structure.

Le moindre apport d'énergie casse la molécule, tjs au niveau des mêmes liaisons.

\* Soit, la molécule possède une structure qui est capable d'emmagasiner de l'énergie avant de se casser (doubles liaisons, cycles aromatiques). Dans ce cas, le pic moléculaire devrait être visible, voir assez intense

### 3.3./ Etude de la distribution en masse des fragments

Il existe des “règles de fragmentation” qui permettent d’identifier une substance inconnue à partir de l’étude de sa fragmentation.

Ex : Au sein d’une série homologue, l’intensité du pic moléculaire décroît lorsque la masse moléculaire augmente

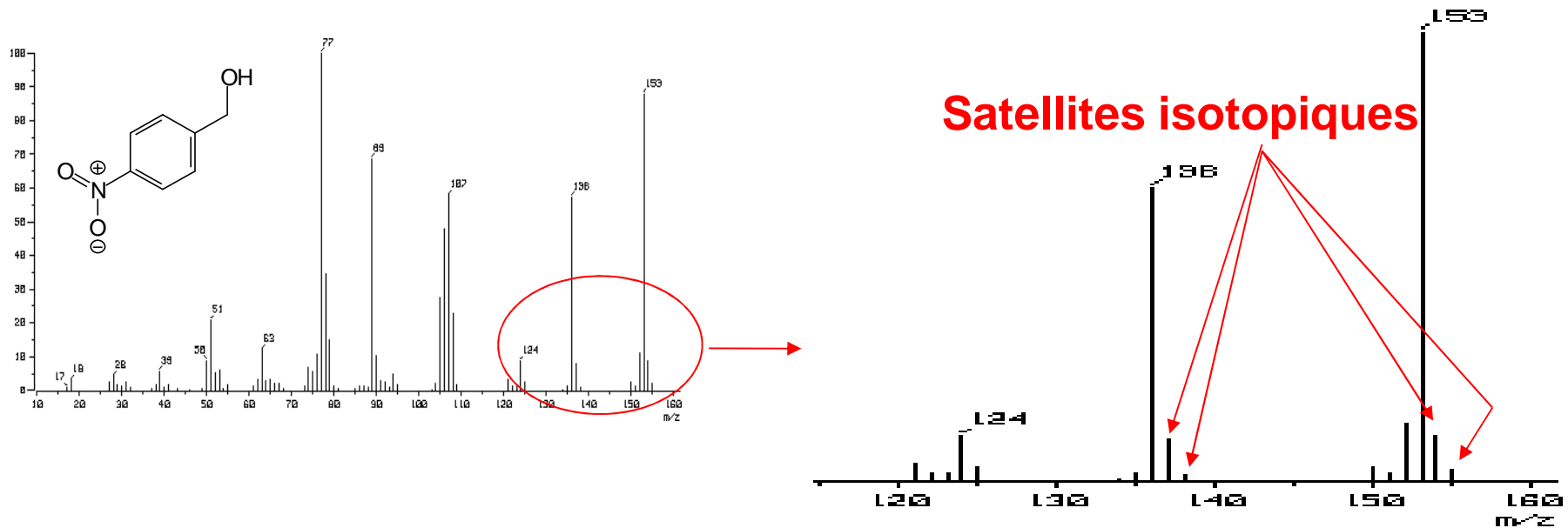


## 4./ Analyse des satellites isotopiques

Les isotopes naturels génèrent des pics de masse supérieure

- à la masse moléculaire M (satellites M+1, M+2, ...)
- à la masse de chaque fragment

L'abondance de ces satellites isotopiques est caractéristique de leur composition.



# Récapitulatif sur l'identification d'un composé à partir d'un SM

